PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : C11D 17/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 00/06682**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Februar 2000 (10.02.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05263

(22) Internationales Anmeldedatum: 23. Juli 1999 (23.07.99)

(30) Prioritätsdaten:
198 34 172.5 29. Juli 1998 (29.07.98) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BENCKISER N.V. [NL/NL]; WTC AA Schiphol Boulevard 229, NL–1118 BH Schiphol Airport (NL).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: WÄSCHENBACH, Guido [DE/DE]; Blütenweg 41, D–69198 Schriesheim (DE). WIEDEMANN, Ralf [DE/DE]; Westendstrasse 16, D–67059 Ludwigshafen (DE). CARBONELL, Enric [ES/ES]; Calle Pau Alcover, 39, E–08017 Barcelona (ES). ENDLEIN, Edgar [DE/DE]; Sandtorferweg 113a, D–68623 Lampertheim (DE). GIBIS, Karl–Ludwig [DE/DE]; Adlerstrasse 6, D–67065 Ludwigshafen (DE).

(74) Anwalt: WINKLER, Andreas; Boehmert & Boehmert, Hollerallee 32, D–28209 Bremen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: COMPOSITION FOR USE IN A WATER RESERVOIR

(54) Bezeichnung: ZUSAMMENSETZUNG ZUR VERWENDUNG IN EINEM WASSERRESERVOIR

(57) Abstract

The invention relates to a composition in the form of a tablet intended to be used in a water reservoir in the kitchen or in sanitary fittings, characterized by a basic composition which esentially develops its function after being added and the water reservoir is filled with water for the first time and by at least one particle with at least one core comprising at least one substance that develops its function basically after the first water filling has been at least partially evacuated from the water reservoir and fresh water is filled into the water reservoir, and a coating completely surrounding the core(s), which comprises at least one coumpond whose solubility increases as the concentration of a specific ion in the surrounding medium decreases, wherein the at least one particle is disposed in or on the tablet in such a way that the surface of the particle(s) is in direct contact with the surface of the basic composition surrounding the particle(s) and the concentration of the specific ion in the local medium of the particle(s) remains sufficiently high until the tablet has substantially and totally dissolved in order to prevent substantial dissolution of the coating or substantial separation of said coating from the core(s).

(57) Zusammenfassung

Zusammensetzung zur Verwendung in einem Wasserreservoir im Küchen– oder Sanitärbereich, gekennzeichnet durch eine Basiszusammensetzung, die ihre Funktion im wesentlichen nach Zugabe zu einer ersten Wasserbeschickung des Wasserreservoirs entfaltet, in Form einer Tablette; und mindestens ein Teilchen, mit mindestens einem Kern, der mindestens eine Substanz umfaßt, die ihre Funktion im wesentlichen nach zumindest teilweiser Entleerung der ersten Wasserbeschickung aus dem Wasserreservoir und Zulauf von Frischwasser zu diesem entfaltet, und einer den (die) Kern(e) im wesentlichen vollständig umgebenden Umhüllung, die mindestens eine Verbindung umfaßt, deren Löslichkeit mit sinkender Konzentration eines spezifischen Ions im umgebenden Medium zunimmt; wobei das mindestens eine Teilchen so in oder an der Tablette angeordnet ist, daß die Oberfläche des (der) Teilchens (Teilchen) höchstens teilweise in direktem Kontakt mit der Oberfläche der dieses (diese) umgebenden Basiszusammensetzung steht und die Konzentration des spezifischen Ions in der lokalen Umgebung des (der) Teilchens (Teilchen) bis zur im wesentlichen vollständigen Auflösung der Tablette ausreichend hoch ist, um eine wesentliche Auflösung der Umhüllung oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern (von den Kernen) zu verhindern.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Zusammensetzung zur Verwendung in einem Wasserreservoir

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Verwendung in einem Wasserreservoir im Küchen- oder Sanitärbereich.

Derartige Zusammensetzungen sind in unterschiedlichen Formen für unterschiedliche Einsatzzwecke bekannt, beispielsweise zum Entkalken von Kaffeemaschinen oder zum Reinigen und Entkalken von Toiletten als Zusatz zum Spülkasten.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es, die gleichzeitige Zudosierung von möglicherweise bei simultaner Verwendung nicht vollständig kompatiblen Substanzen zu ermöglichen, die ihre Funktion(en) zu unterschiedlich definierten Zeitpunkten entfalten.

Aus den deutschen Offenlegungsschriften 20 65 153 und 20 07 413 sind Detergentformlinge zum Einsatz als Waschmittel bekannt, bei denen unter anderem vorgesehen ist, zwei Komponenten mit unterschiedlicher Funktionalität zu kombinieren. Dabei ist ein Aufbau aus einer Umhüllungsschale, die beispielsweise aus zwei Schalenhälften zusammengesetzt ist, die aus einem Reinigungsmittel bestehen, und einem von den Schalen umschlossenen Hohlraum, der Zusatzstoffe, wie Weichmacher, Weißmacher etc. enthält, vorgesehen.

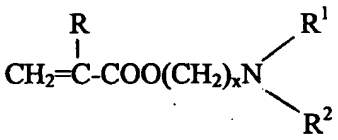
Die britische Patentschrift 1 390 503 offenbart ein Flüssigwaschmittel, das Kapseln enthält, die in der Zusammensetzung unlöslich sind, aber ihren Inhalt freisetzen, wenn die Zusammensetzung mit Wasser verdünnt wird. Dieses Ziel wird dadurch erreicht, daß die Kapseln mit einer Substanz überzogen sind, die eine schlechte Löslichkeit in Wasserlösungen mit hoher Ionenstärke aufweist, aber löslich wird, wenn die Ionenstärke durch Verdünnung herabgesetzt wird. Es wird darauf hingewiesen, daß diese Technik angewendet werden kann, um Materialien in das flüssige Reinigungsmittel miteinzubeziehen, die im flüssigen Reinigungs-

mittel selbst instabil sind oder eine Instabilität erzeugen würden, wenn man sie direkt zusetzte. Es wird auch vorgeschlagen, diese Technik einzusetzen, um die Freisetzung einer spezifischen Substanz zu verzögern.

In U.S.-Patent 4,082,678 ist ein Gewebekonditionierungsprodukt beschrieben, das einen geschlossenen Behälter umfaßt, der ein freisetzbares Agens enthält, das dazu dient, einen in dem Behälter angeordneten Innenbehälter, der normalerweise wasserlöslich oder wasserdispergierbar ist, in Wasser unlöslich oder nicht-dispergierbar zu machen, wobei der Innenbehälter ein Gewebekonditionierungsmittel enthält.

Die japanische Patentanmeldungen KOKAI 60-141705, 61-28440, 61-28441, 61-28596, 61-28597 und 61-28598 beschreiben Verfahren zur Herstellung von pH-empfindlichen Mikrokapseln zur Verwendung in Waschmitteln. Die pH-empfindliche Beschichtung ist ein Copolymer aus den folgenden Monomeren:

A) wenigstens ein basisches Monomer der Formel I:



(I)

in der R Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist, R^1 und R^2 jeweils eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen sind und x eine ganze Zahl von 1-4 ist;

B) wenigstens ein Monomer, das in Wasser unlöslich oder schlecht löslich ist; und

C) wenigstens ein wasserlösliches Monomer.

Es wird angegeben, daß die beschriebenen Polymere bei einem pH-Wert von 9,5 oder mehr unlöslich sind und bei einem pH-Wert von 8,5 oder weniger löslich werden. Es werden unterschiedliche Inhaltsstoffe von Reinigungsmittelzusammensetzungen beschrieben, die mit Erfolg und Nutzen durch die beschriebenen Polymere beschichtet werden können. Ziel der dort beschriebenen Erfindung ist es, Substanzen, die ihre Funktion erst im Spülgang entfalten sollen, bis zu dessen Beginn zu schützen und dann möglichst unverzüglich freizusetzen.

Ein Nachteil der in diesen japanischen Patentanmeldungen beschriebenen Lösung ist, daß die umhüllten Partikel zu Beginn des Waschzyklus in direktem Kontakt mit nicht-alkalischem Waschwasser stehen, was eine Anlösung der Schutzumhüllung zur Folge haben kann.

Aus dem japanischen Patent KOKAI 50-77406 ist ein Waschhilfsmittel bekannt, das von einer wasserlöslichen Umhüllung umgeben ist, die durch Vermischen von Polyvinylacetaldialkylaminoacetat und wenigstens einer organischen Säure, die bei Raumtemperatur fest ist, erhalten wird. Diese Schutzumhüllung soll das Waschhilfsmittel während des Hauptwaschganges schützen und während der Spülgänge freisetzen. Die beschriebene Verbindung reagiert auf die Änderung des pH-Wertes zwischen dem Hauptwaschgang und den Spülgängen. Auch hier besteht der Nachteil der möglichen Anlösung der Schutzumhüllung zu Beginn des Waschzyklus.

Aus den europäischen Patentanmeldungen EP 0 284 191 A2 und 0 284 334 A2 ist ein wasserlöslicher Polymerfilm zur Freisetzung von Waschzusatzstoffen im Spülgang von Waschmaschinen bekannt, der während des normalen Waschganges über einen Bereich von typischen Temperaturen intakt bleibt und sich im Spülgang schnell auflöst. In den Anmeldungen wird darauf hingewiesen, daß die Verwendung von pH-empfindlichen Überzügen zwar gut bekannt sei, diese Filme aber normalerweise auch temperaturempfindlich seien, so daß sie während unterschiedlicher Temperaturen im Waschgang nicht zuverlässig stabil seien. Als Lösung wird vorgeschlagen, ein pH-abhängiges Material (das unerwünschterweise auch ein positives temperaturabhängiges Auflösungsverhalten zeigt) mit einem Material zu kombinieren, das ein negatives temperaturabhängiges Lösungsverhalten zeigt. Diese Kombination soll garantieren, daß sich die Überzüge bei den hohen Temperaturen zu Beginn des Waschganges (insbesondere den sehr hohen Temperaturen, die bei amerikanischen Maschinen auftreten) nicht lösen werden.

Die europäische Patentanmeldung EP 0 481 547 A1 offenbart mehrschichtige Maschinengeschirrspülmitteltabletten mit einem Kern, einer den Kern umgebenden Trennschicht und einer Außenschicht zur sequentiellen Freisetzung der Inhaltsstoffe der unterschiedlichen Schichten. Mit dieser Tablette sollen grundsätzlich zwei Aufgabenstellungen gelöst werden, nämlich 1) unverträgliche Materialien können in einer einzigen Tablette zusammen formuliert werden und zu unterschiedlichen Zeitpunkten freigesetzt werden, um gegenseitige Beeinflussung zu

vermeiden; und 2) Zusammensetzungen, die ihre Funktionen zu unterschiedlichen Zeitpunkten entfalten sollen, können in einer einzigen Tablette formuliert werden.

Einer der Nachteile des in dieser Druckschrift beschriebenen Standes der Technik besteht darin, daß als einziges Herstellungsverfahren das aufeinanderfolgende Verpressen der einzelnen Komponenten beschrieben wird. Dadurch besteht die Gefahr, daß der Kern und/oder die Umhüllung des Kernes verformt werden, was zum einen zu einer Schädigung (und damit Verminderung der Schutzwirkung) der Umhüllung des Kernes, zum anderen (je nach Zusammensetzung des Kernes) zu einem „Ausbluten" des Kernes in das Material der Umhüllung und der Basiszusammensetzung hinein führen kann. Darüber hinaus kann der innige vollflächige Kontakt zwischen den einzelnen Schichten dazu führen, daß in den Grenzschichten Reaktionen auftreten, die unerwünscht sind, insbesondere zwischen der Umhüllung und der Außenschicht.

Der zweite wesentliche Nachteil dieses Standes der Technik besteht darin, daß für die Initiation der Auflösung der Umhüllungsschicht die Temperatur sowie bzw. besonders die Kontaktzeit mit der Waschlösung als auslösender Faktor eingesetzt wird, was die praktische Einsetzbarkeit der beschriebenen Produkte daher deutlich einschränkt.

Die PCT-Anmeldung WO 95/29982 offenbart ein Maschinengeschirrspülmittel mit verzögerter Freisetzung eines Klarspülers in Form eines nicht-ionischen Tensides, wobei dieses nicht-ionische Tensid zusammen mit einem anorganischen Buildersalz ein Kernpartikel bildet, das mit einer wachsartigen Umhüllung versehen ist, um die verzögerte Freisetzung sicherzustellen. Diese Umhüllung ist eine Substanz, die bei den Arbeitstemperaturen, die im Reinigungsgang anzutreffen sind, nicht schmilzt, aber bei alkalischen pHs so allmählich chemisch desintegriert wird, daß noch eine wirksame Menge des Klarspülers am Ende des Hauptreinigungsganges übrigbleibt und in den Klarspülgang übertragen wird.

Nachteilig hieran ist, daß die Umhüllung durch chemische Verseifung bei alkalischen pHs löslich gemacht wird, so daß der Zeitpunkt, an dem die Klarspülersubstanz aus dem Kern freigesetzt wird, eine Funktion sowohl der Temperatur als auch der Länge des Hauptreinigungsganges ist. Die Patentanmeldung enthält keine Lehre, wie ein Produkt zu formulieren

ist, mit dem der Klarspüler in allen Waschprogrammen jedes Gerätetyps erst im Klarspülgang freigesetzt wird. Schließlich ist das Produkt eine Mischung aus granulärem Reinigungsmittel und granulären Klarspülerpartikeln.

Der vorliegenden Erfindung liegt angesichts des geschilderten Standes der Technik die Aufgabe zugrunde, eine gattungsgemäße Zusammensetzung zu schaffen, mit der es möglich ist, gleichzeitig zudosierte Produkte mit unterschiedlicher Funktionalität zu unterschiedlich definierten Zeitpunkten freizusetzen. Dabei ist angestrebt, dies ohne weitgehende Beschränkung der Auswahl der miteinander zu kombinierenden Materialien zu erreichen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit einer gattungsgemäßen Zusammensetzung gelöst, die gekennzeichnet ist durch eine Basiszusammensetzung, die ihre Funktion im wesentlichen nach Zugabe zu einer ersten Wasserbeschickung des Wasserreservoirs entfaltet, in Form einer Tablette; und mindestens ein Teilchen, mit mindestens einem Kern, der mindestens eine Substanz umfaßt, die ihre Funktion im wesentlichen nach zumindest teilweiser Entleerung der ersten Wasserbeschickung aus dem Wasserreservoir und Zulauf von Frischwasser zu diesem entfaltet, und einer den (die) Kern(e) im wesentlichen vollständig umgebenden Umhüllung, die mindestens eine Verbindung umfaßt, deren Löslichkeit mit sinkender Konzentration eines spezifischen Ions im umgebenden Medium zunimmt; wobei das mindestens eine Teilchen so in oder an der Tablette angeordnet ist, daß die Oberfläche des (der) Teilchens (Teilchen) höchstens teilweise in direktem Kontakt mit der Oberfläche der dieses (diese) umgebenden Basiszusammensetzung steht und die Konzentration des spezifischen Ions in der lokalen Umgebung des (der) Teilchens (Teilchen) bis zur im wesentlichen vollständigen Auflösung der Tablette ausreichend hoch ist, um eine wesentliche Auflösung der Umhüllung oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern (von den Kernen) zu verhindern.

Dabei ist bevorzugt vorgesehen, daß das bzw. alle Teilchen in mindestens einem vollständig von der Basiszusammensetzung umgebenen Hohlraum der Tablette aufgenommen ist bzw. sind, der ein größeres Volumen aufweist als das bzw. alle Teilchen, das bzw. die in dem jeweiligen Hohlraum aufgenommen ist bzw. sind.

Dabei kann (können) in einer Alternative das (die) Teilchen im Inneren des Hohlraumes lose angeordnet sein.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist (sind) das (die) Teilchen im Inneren des Hohlraum fixiert.

Die Erfindung sieht weiterhin vor, daß das (die) Teilchen im Inneren des Hohlraumes durch einen Kleber fixiert ist (sind).

In einer alternativen Ausführungsform der Erfindung kann vorgesehen sein, daß der Hohlraum im wesentlichen mittig im Inneren der Tablette angeordnet ist.

Dabei ist vorgesehen, daß die Tablette einen einzigen, im wesentlichen kugelförmigen Hohlraum aufweist.

Die Erfindung sieht weiterhin vor, daß in dem Hohlraum ein einziges, im wesentlichen kugelförmiges Teilchen aufgenommen ist, dessen Außendurchmesser geringer ist als der Innendurchmesser des Hohlraums.

In einer alternativen Ausführungsform der Erfindung kann vorgesehen sein, daß das bzw. alle Teilchen in mindestens einem Hohlraum der Tablette aufgenommen ist bzw. sind, der nur teilweise von der Basiszusammensetzung umgeben ist.

Dabei ist der Hohlraum bevorzugt eine Vertiefung in einer der Oberflächen der Tablette, in der das (die) Teilchen zumindest teilweise aufgenommen ist (sind).

Dabei ist (sind) das (die) Teilchen so in dem Hohlraum oder in der Vertiefung aufgenommen, daß es (sie) nicht über die Oberfläche(n) der Tablette hervorsteht (hervorstehen).

In einer Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß der Hohlraum oder die Vertiefung parallel zu einer der Oberflächen, zu der er sich öffnet bzw. in der sie angeordnet ist, eine im wesentlichen kreisförmige Querschnittsfläche aufweist.

Die Erfindung schlägt in einer besonderen Ausführungsform vor, daß der Hohlraum oder die Vertiefung sich zu der (den) Oberfläche(n) nur so weit öffnet, daß das (die) darin aufgenommene(n) Teilchen nicht durch die Öffnung(en) des Hohlraums oder der Vertiefung hindurchtreten kann (können).

Dabei ist bevorzugt vorgesehen, daß das (die) Teilchen im Hohlraum oder in der Vertiefung lose angeordnet ist (sind).

Es kann aber auch vorgesehen sein, daß das (die) Teilchen im Hohlraum oder in der Vertiefung fixiert ist (sind), wobei diese Fixierung bevorzugt mit einem Kleber erfolgen kann.

Die Erfindung sieht bevorzugt vor, daß die Umhüllung wenigstens eine Verbindung umfaßt, die bei der Konzentration des spezifischen Ions vor dem Zulauf von Frischwasser nicht oder nur wenig löslich ist und bei der Konzentration des spezifischen Ions nach dem Zulauf einer ausreichenden Menge Frischwasser eine so ausreichende Löslichkeit zeigt, daß sie so weitgehend aufgelöst oder vom Kern (von den Kernen) abgelöst wird, daß ein zumindest teilweises Austreten des Kernmaterials in das umgebende Medium ermöglicht wird.

Dabei ist bevorzugt vorgesehen, daß die Löslichkeit der Verbindung mit sinkender OH^--Ionenkonzentration und damit abnehmendem pH-Wert im ungebenden Medium zunimmt.

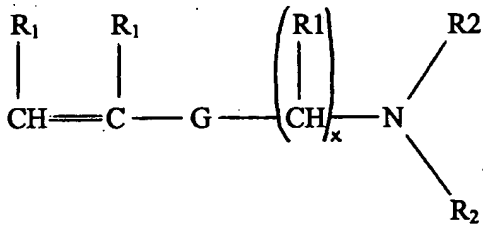
Bevorzugt umfaßt die Verbindung ein Polymer, besonders bevorzugt ein pH-empfindliches Polymer, das wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die mindestens eine basische Funktion aufweist, die nicht Teil der Rückgratkette des Polymers ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Polymer wenigstens eine Wiederholungseinheit, die auf einer Verbindung beruht, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Vinylalkoholderivaten, Acrylaten oder Alkylacrylaten besteht, die besagte basische Funktion.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung ist das Polymer ein Kohlehydrat, das mit besagter basischen Funktion funktionalisiert ist.

Die obengenannte basische Funktion ist vorzugsweise ein Amin, besonders bevorzugt ein sekundäres oder tertiäres Amin.

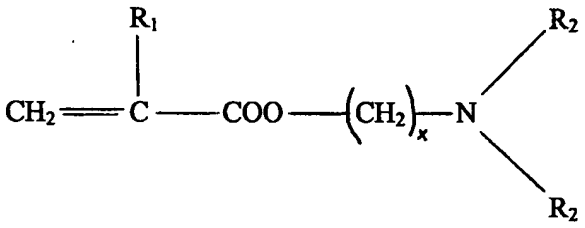
In einer Alternative beruht die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel III:



(III)

wobei G eine Verknüpfungsgruppe ist, die ausgewählt ist aus -COO-, -OCO-, -CONH-, - NHCO - , - NHCONH -, - NHCOO -, -OCONH - oder - OCOO -, R_1 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist, R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

Bevorzugt beruht die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel IV:



(IV)

wobei R_1 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist, R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß die basische Funktion ein Imin oder eine basische aromatische N-enthaltende Gruppe ist, bevorzugt eine Pyridingruppe oder eine Imidazolgruppe.

In einer weiteren Ausführungsform ist vorgesehen, daß das pH-empfindliche Polymer ein von Chitosan abgeleitetes Polymer ist.

Schließlich schlägt die Erfindung vor, daß die Verbindung κ-Carrageenan umfaßt.

Weiterhin sieht die Erfindung vor, daß die Löslichkeit der Verbindung mit sinkender H^+-Ionenkonzentration und damit zunehmendem pH-Wert im umgebenden Medium zunimmt.

Die Verbindung umfaßt bevorzugt ein Polymer.

In einer Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß die Verbindung ein pH-empfindliches Polymer umfaßt, das wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die auf einer Verbindung beruht, die eine saure Funktion umfaßt.

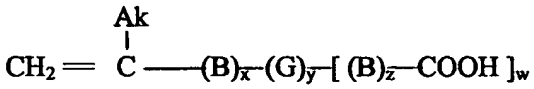
In einer Alternative kann vorgesehen sein, daß das Polymer wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die auf einer Verbindung beruht, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus

Vinylalkoholderivaten, Acrylaten oder Alkylacrylaten besteht, die besagte saure Funktion umfassen.

Es ist bevorzugt vorgesehen, daß das Polymer ein Kohlehydrat ist, das mit besagter sauren Funktion funktionalisiert ist.

Besonders bevorzugt ist vorgesehen, daß die saure Funktion eine Carboxylgruppe ist.

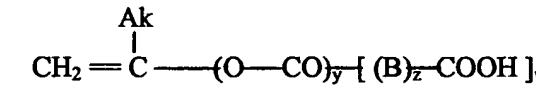
In einer Alternative beruht die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel V:



(V)

wobei G eine Verknüpfungsgruppe ist, die ausgewählt ist -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -NHCONH-, -NHCOO-, -OCONH- oder -OCOO-, B unabhängig voneinander eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die ausgewählt ist aus linearem oder verzweigtem, gesättigtem oder ungesättigtem, fakultativ substituiertem Alkylen, Arylen oder Aralkylen, Ak Wasserstoff oder eine Alkylgruppe, bevorzugt mit 1-4 Kohlenstoffatomen, ist, x, y und z unabhängig voneinander entweder 0 oder 1 sind, und w eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

Bevorzugt beruht die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel VI:



(VI)

wobei B unabhängig voneinander eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die ausgewählt ist aus linearem oder verzweigtem, gesättigtem oder ungesättigtem, fakultativ substituiertem Alky-

len, Arylen oder Aralkylen, Ak Wasserstoff oder eine Alkylgruppe, bevorzugt mit 1-4 Kohlenstoffatomen, ist, y und z unabhängig voneinander entweder 0 oder 1 sind, und w eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

Es ist bevorzugt vorgesehen, daß das pH-empfindliche Polymer von einem Polysaccharid abgeleitet ist durch partielle Veresterung einiger seiner freien Hydroxylgruppe mit einer Polycarbonsäure und/oder durch partielle Verätherung einiger seiner freien Hydroxylgruppen mit einem Produkt, das erhalten wird durch die Veresterung eines Mols einer Polycarbonsäure mit einem Mol eines Polyols.

Weiterhin sieht die Erfindung vor, daß der (die) Kern(e) mindestens ein Material umfaßt (umfassen), das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Duftstoffen, Desinfektionsmitteln und Indikatoren für den pH-Wert besteht.

In einer Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß der Kern bzw. wenigstens ein Teil der Kerne in Form einer eingekapselten Flüssigkeit vorliegt.

Besonders bevorzugt ist vorgesehen, daß der Kern bzw. wenigstens ein Teil der Kerne in einer festen Form vorliegt.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung zeichnet sich dadurch aus, daß sie die gestellte Aufgabe mit hervorragenden Ergebnissen löst. Die als Tablette ausgebildete Basiszusammensetzung wird nach Zusatz zur Wasserbeschickung des Wasserreservoirs gelöst und kann ihre entsprechende beabsichtigte Wirkung entfalten (Reinigung, Entkalkung, etc.). Das in oder an der Tablette angeordnete Teilchen enthält als Kernmaterial diejenige Substanz bzw. diejenigen Substanzen, die ihre hauptsächliche Funktion erst nach zumindest teilweiser Entleerung des Wasserreservoirs und Zulauf von Frischwasser entfalten sollen, wobei hierfür die unterschiedlichsten Substanzen in Betracht kommen, bspw. Duftstoffe, Desinfektionsmittel, Indikatoren für den pH-Wert, etc..

Diese Substanz(en) ist (sind) durch eine Umhüllung geschützt, die bei der Ionenkonzentration, z.B. dem pH-Wert, und ggf. der Temperatur der ersten Wasserbeschickung des Wasserreservoirs stabil ist und sich nicht oder nur unwesentlich auf- oder ablöst. Erst wenn die Ionenkonzentration bzw. der pH-Wert durch zumindest teilweise Entleerung des Wasserreservoirs und Zulauf von Frischwasser, d.h. durch Verdünnung, signifikant absinkt, wird die Löslichkeit des Umhüllungsmaterials so stark heraufgesetzt, daß dieses sich schnell auf- oder ablöst und das eigentlich wirksame Kernmaterial in das umgebende Medium freisetzt.

Sofern nicht die Zudosierung durch spezielle Dosierhilfen vorgesehen ist, die die erfindungsgemäßen Teilchen zurückhalten können, sollten die erfindungsgemäßen Teilchen so groß gewählt werden, daß sie während des Entleerens des Wasserreservoirs zumindest nicht in signifikantem Umfang ausgetragen werden.

Für die erfindungsgemäße Lösung ist es wesentlich, daß die Oberfläche des Teilchens höchstens teilweise in direktem Kontakt mit der Oberfläche der dieses umgebenden Basiszusammensetzung der Tablette steht. Dies kann auf die in dieser Anmeldung konkret beschriebenen und dargestellten Arten erfolgen, aber auch auf jede andere Weise, mit der der angestrebte Zweck erreicht wird. Beispiele sind die lose Anordnung eines kleineren Teilchens in einem größeren Hohlraum sowie Fixierung eines kleineren Teilchens in einem größeren Hohlraum in der Weise, daß kein oder nur ein teilweiser Kontakt zwischen dem Teilchen und der Basiszusammensetzung der Tablette besteht, etc..

Diese Konstellation bietet gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil, daß beim Herstellungsverfahren, z.B. dem in aufeinanderfolgenden Schritten erfolgenden Verpressen der einzelnen Bestandteile, eine Verformung und möglicherweise daraus folgende Schädigung des Kerns (der Kerne) und/oder der Umhüllung zuverlässig vermieden wird, durch die eine Verminderung der Schutzwirkung der Umhüllung des Kernes (der Kerne) eintreten könnte. Indem verhindert wird, daß auf das Teilchen in irgendeiner Phase des Herstellungsverfahrens Druck ausgeübt wird, kann auch zuverlässig verhindert werden, daß es bei bestimmten Zusammensetzungen des Kerns (der Kerne) zu einem "Ausbluten" desselben in das Material der Umhüllung und der Basiszusammensetzung hinein kommt. Schließlich kann es bei bestimmten Zusammensetzungen der Umhüllung bzw. der Basiszusammensetzung vorteilhaft sein,

einen innigen vollflächigen Kontakt zu vermeiden, da ansonsten in den Grenzschichten Reaktionen auftreten könnten, die unerwünscht sind.

Der Begriff "lokale Umgebung", wie er im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Teilchen verwendet wird, soll die unmittelbare Umgebung um dieses Teilchen herum bezeichnen. Die Ionenkonzentration in dieser lokalen Umgebung des Teilchens ist der bestimmende Faktor für dessen Stabilität. Bei den erfindungsgemäßen Produkten wird die Ionenkonzentration in dieser lokalen Umgebung zumindest bis zur im wesentlichen vollständigen Auflösung der Tablette durch die von dieser in Lösung gehenden Ionen bestimmt. Vorzugsweise ist der Ursprung des "spezifischen Ions" daher - zumindest in einer ersten Phase nach Zugabe zur Wasserbeschickung des Wasserreservoirs - eine Verbindung aus der die Tablette bildenden Basiszusammensetzung bzw. wird von dieser im umgebenden Medium erzeugt. Im typischsten Fall handelt es sich dabei um OH^--Ionen (bei basischen Reinigungsmitteln) oder H^+-Ionen (bei sauren Entkalkungsmitteln), deren Konzentration in beiden Fällen als pH-Wert ausgedrückt werden kann.

Die Erfindung wird nunmehr detaillierter anhand der folgenden Beispiele und Zeichnungen beschrieben. In den Zeichnungen zeigt:

Fig. 1 eine erste Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt;

Fig. 2 eine zweite Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt;

Fig. 3 eine dritte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt; und

Fig. 4a und b eine vierte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt und in Draufsicht; und

Fig. 5 eine fünfte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt.

Fig. 1 bis Fig. 5 stellen mögliche Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung dar.

Fig. 1 zeigt eine Tablette 1, die aus zwei Halbtabletten 2 und 3 besteht, die unterschiedliche oder gleiche Zusammensetzung aufweisen können.

In beiden Halbtabletten ist etwa mittig eine in etwa halbkugelförmige Ausnehmung 4 bzw. 5 zu erkennen, die bei zusammengefügter Tablette 1 zusammen einen in etwa kugelförmigen Hohlraum ergeben.

In diesem Hohlraum ist in der dargestellten Ausführungsform ein einziges Teilchen 6, bestehend aus dem Kern 8 und der pH- bzw. Ionenkonzentration-empfindlichen Umhüllung 9, aufgenommen, dessen Außendurchmesser geringfügig kleiner ist als der Innendurchmesser des Hohlraumes in der Tablette. Sowohl in der dargestellten Ausführungsform, in der das Teilchen im Hohlraum lose aufgenommen ist, als auch in einer Ausführungsform, wo es durch einen im Zwischenraum angebrachten Kleber fixiert ist, ist sichergestellt, daß kein kontinuierlicher vollflächiger Kontakt zwischen dem Tablettenmaterial und der Umhüllung des Teilchens besteht. Dies ist ein wesentlicher Aspekt der vorliegenden Erfindung, um zum einen zu verhindern, daß die schützende Umhüllung um den Kern des Teilchens während des Herstellungsvorganges beschädigt wird, und zum anderen mögliche Wechselwirkungen zwischen dem Tablettenmaterial und der erwähnten Umhüllung zu minimieren, beides mit dem Ziel, die Umhüllung zuverlässig bis zu einem definierten Zeitpunkt stabil zu erhalten.

Zur Fixierung des Teilchens im Hohlraum kommt selbstverständlich nicht nur ein herkömmlicher Kleber in Betracht, sondern auch andere Zusammensetzungen und Mittel, die den gleichen Zweck erfüllen, beispielsweise eine mechanische Fixierung, wie z.B. ausreichender Reibschluß zwischen Tablette und Teilchen an zumindest einigen Stellen oder eine Steckverbindung zwischen Tablette und Teilchen. Darüberhinaus sind auch weitere, ggf. bei der Tem-

peratur der ersten Wasserbeschickung aufschmelzende oder sich auflösende Verbindungen als Fixierungsmittel zwischen dem Teilchen und der Tablette möglich.

Selbstverständlich sind für die Gestaltung des Hohlraumes in der Tablette bzw. des darin aufgenommenen Teilchens verschiedenste weitere geometrische Formen möglich, wie bspw. Ellipsoid, Zylinder, etc.. Die Gestalt und Größe des Hohlraumes in der Tablette und diejenige des darin aufgenommenen Teilchens müssen dabei nicht miteinander korrespondieren. So kann beispielsweise in einem kugelförmigen Hohlraum ein zylinderförmiges Teilchen aufgenommen sein. Alle möglichen weiteren Kombinationsmöglichkeiten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung denkbar. Weiterhin ist es möglich, den Hohlraum nicht nur mit einem Teilchen, sondern mit mehreren kleineren Teilchen zu füllen.

In Fig. 2 ist eine zweite Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf der Grundlage einer 2-Schicht-Tablette 1 dargestellt. In diesem Fall besteht die obere Halbtablette 3 aus zwei Teilen, die sowohl einen ausreichenden Hohlraum 5 zur Aufnahme des Teilchens 6 als auch eine Öffnung zur Seite 11 der Tablette hin zur Verfügung stellen. In diesem Fall ist das Teilchen 6 daher nicht vollständig von der Basiszusammensetzung der Tablette 1 umgeben, so daß es im Inneren der Tablette 1 von außen sichtbar ist. Auch in diesem Falle kann das Teilchen im Hohlraum 5 entweder lose aufgenommen sein (sofern durch entsprechende Auswahl der Größe des Teilchens 6 einerseits und der Größe der Öffnung des Hohlraums 5 zur Seite 11 der Tablette sichergestellt ist, daß das oder die Teilchen im Hohlraum nicht durch die Öffnung hindurchtreten kann bzw. können) oder im Inneren des Hohlraums 5 durch entsprechende Mittel, wie bspw. Kleber, fixiert sein.

Eine dritte mögliche Ausführungsform ergibt sich aus Fig. 3. Grundlage bietet diesmal eine Tablette 1', die einheitlich aufgebaut ist, d.h. nur aus einer Schicht 2' mit einheitlicher Zusammensetzung und Farbe besteht. In dieser Schicht 2' wird mittels einer geeigneten Vorrichtung eine Vertiefung 4' ausgebildet. In diese Vertiefung 4' wird das Teilchen 6' eingebracht, das in diesem Falle, da die Vertiefung nach der Seite 11' der Tablette 1' hin soweit offen ist, daß ohne Fixierung ein Herausfallen des Teilchens aus der Vertiefung möglich wäre, etwa mit einem Kleber 10' oder einer fixierenden Zwischenschicht oder mechanisch (z.B. durch Reibschluß) in der Vertiefung fixiert ist. Selbstverständlich ist dieses Prinzip auch auf mehrschichtige Tabletten übertragbar.

Auch in diesem Falle sind verschiedenste geometrische Ausführungsformen möglich. So kann die Vertiefung beispielsweise parallel zur Seite 11′ einen im wesentlichen kreisförmigen Querschnitt aufweisen. Eine beliebige Vielzahl anderer Querschnitte ist allerdings ebenfalls denkbar, bspw. jedes beliebige Vieleck. Das in der Vertiefung 4′ aufgenommene Teilchen 6′ kann dabei ebenso wie bei der Ausführungsform nach Fig. 3 jede beliebige (und von der Form der Vertiefung 4′ unabhängige) Form annehmen, wie bspw. Ellipsoid, Zylinder, Quader, etc..

Es kann auch daran gedacht werden, das Teilchen 6′ in einem an beiden Seiten offenen Hohlraum in der Tablette zu fixieren, wie bspw. in einem durch den Tablettenkörper 1′ hindurchgehenden zylindrischen Loch 4′, in dem ein entsprechendes zylinderförmiges Teilchen 6′ fixiert wird (Fig. 4a und b).

Eine weitere mögliche Ausführungsform ergibt sich aus Fig. 5. Diese ist im wesentlichen so aufgebaut wie die Ausführungsform gemäß Fig. 3, d.h. eine Tablette 1′, die einheitlich aufgebaut ist, d.h. nur aus einer Schicht 2′ mit einheitlicher Zusammensetzung und Farbe. Im vorliegenden Fall enthält das Teilchen 6" allerdings nicht nur einen Kern (wie in Fig. 3), sondern eine Vielzahl von Kernen 8", die insgesamt in einer Umhüllung 9" eingebettet sind. Bei dieser Ausführungsform ist es beispielsweise auch möglich, Kerne unterschiedlicher Zusammensetzung und unterschiedlicher Form (eingekapseltes Material oder feste Kerne) in ein Teilchen 6" einzuarbeiten.

Beispiel 1

Herstellung des Kerns

a. Kern für ein Teilchen zur kontrollierten Freisetzung eines Duftstoffes

Oxidierende Reinigungsmittel, die im Sanitärbereich als Zusätze zu Toilettenspülkästen verwendet werden, schränken die Auswahl von Duftstoffen, die in diesen Zusammensetzungen verwendet werden können, stark ein. Die Freisetzung des Duftstoffes erst zu einem Zeitpunkt, wenn das Reinigungsmittels durch Ablaufen der Wasserbeschickung des Spülkastens wesent-

lich entfernt ist, ermöglicht eine sehr viel größere Flexibilität beim Einsatz und Entwicklung von Duftstoffen.

Mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung können somit erstmals Dufstoffe mit dem Reinigungsmittel kombiniert werden, die ansonsten mit diesem nicht kompatibel wären. Die Tablette, die das oxidierende Reinigungsmittel umfaßt, löst sich bei Zugabe zum Spülkasten auf, was das an oder in der Tablette angeordnete erfindungsgemäße Teilchen freisetzt, dessen Umhüllung verhindert, daß der Duftstoff freigesetzt und damit angreifbar durch das Reinigungsmittel wird. Wenn der Spülkasten entleert wird, d.h. die mit oxidierendem Reinigungsmittel versetzte Wasserbeschickung daraus in das Toilettenbecken abläuft, um dort seine Funktion zu erfüllen, strömt neues Wasser zu und "triggert" durch die Verdünnung, d.h. den niedrigeren pH-Wert, daß sich die Umhüllung des erfindungsgemäßen Teilchens auf- oder ablöst und damit den den Duftstoff enthaltenden Kern freisetzt, der nunmehr seine Wirkung im Spülkasten und bei erstem Ablaufen im Toilettenbecken entfalten kann.

Beispielhaft kann ein solcher einen Duftstoff enthaltender Kern hergestellt werden, indem eine Schmelzmischung aus 50 % geschmolzenem PEG 8000, 25 % Duftstoff und 25 % Diethylphthalat abgekühlt werden, um ein beispielsweise kugelförmiges Teilchen mit einem Gewicht von bspw. 0,75 g zu ergeben.

b. Kern für ein Teilchen zur kontrollierten Freisetzung eines Desinfektionsmittels

Die optimale bakterizide Wirkung eines Desinfektionsmittels wie Benzalkoniumchlorid wird unter neutralen bis alkalischen Bedingungen erzielt. Wenn Benzalkoniumchlorid daher in sauren Reinigungsmitteln (zur Entkalkung) eingesetzt wird, ist seine Leistung suboptimal.

Bei der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann eine saure Reinigertablette für die Zudosierung zu einem Toilettenspülkasten mit einem erfindungsgemäßen Teilchen kombiniert werden, dessen Kern Benzalkoniumchlorid als Desinfektionsmittel enthält. Die Tablette löst sich bei Zugabe zum Spülkasten auf, wobei sie das erfindungsgemäße Teilchen freisetzt, dessen Umhüllung im gegebenen sauren Medium die Freisetzung des Desinfektionsmittels verhindert. Sobald der Spülkasten geleert wird, um die saure Reinigungslauge in das Toiletten-

becken ablaufen zu lassen, damit diese dort ihre Wirkung entfalten kann, wird durch das hereinströmende frische Wasser die Auf- bzw. Ablösung der Umhüllung der im Spülkasten zurückbleibenden erfindungsgemäßen Teilchen "getriggert", so daß der Inhalt von dessen Kern freigesetzt werden kann und bei den gegebenen neutralen Bedingungen seine optimale Wirkung entfalten kann.

Ein entsprechender Kern für solch ein Teilchen kann z.B. hergestellt werden, indem eine Schmelzmischung aus 98 % geschmolzenem Benzalkoniumchlorid und 2 % blauem Farbstoff abgekühlt werden, um ein Teilchen mit einem Gewicht von beispielsweise 0,64 g zu bilden.

c. Herstellung eines Teilchens zur Freisetzung eines Indikators für den pH-Wert

Wenn Kaffeemaschinen mit einer sauren Zusammensetzung behandelt werden (um sie zu entkalken), ist es nicht möglich, ohne weiteres festzustellen, ob die eingesetzte Säure nach der Behandlung vollständig ausgespült worden ist. Durch Verwendung einer sauren Tablette mit einem Kern, der einen Indikator für den pH-Wert enthält, der erst bei ausreichender Verdünnung freigesetzt wird, wäre die Verwirklichung einer solchen Funktion möglich.

Ein solches Kernteilchen könnte beispielsweise aus 1 g einer Mischung zu 99,7 % Natriumchlorid und 0,3 % eines entsprechenden Indikators (z.B. Methylorange oder Bromkresolgrün) bestehen.

Beispiel 2

Screening-Verfahren für Umhüllungsmaterialien

Wie oben ausgeführt, ist es für die vorliegende Erfindung von wesentlicher Bedeutung, daß das Material für die Umhüllung des Teilchenkernes (der Teilchenkerne), der (die) die Substanz umfaßt, die ihre Funktion im wesentlichen erst nach zumindest teilweiser Entleerung des Wasserreservoirs und Zulauf von Frischwasser entfaltet, eine Löslichkeit zeigt, die von der Konzentration eines spezifischen ausgewählten Ions abhängt. Auf diese Weise ist die

Umhüllung in derjenigen Wasserbeschickung des Wasserreservoirs, deren Ionenkonzentration durch die Auflösung der Tablette bestimmt wird, im wesentlichen unlöslich und wird löslich gemacht und löst sich vom Teilchen, wenn die Ionenkonzentration nach zumindest teilweiser Entleerung des Wasserreservoirs und Zulauf von Frischwasser absinkt.

Es ist beobachtet worden, daß die Verdünnung aufgrund zumindest teilweisen Ablaufenlassens der Wasserbeschickung des Wasserreservoirs mit aufgelöster Tablette und des Einströmens von Frischwasser bewirkt, daß die Ionenkonzentration um das 10- bis 100-fache absinkt, d.h. beispielsweise der pH-Wert sich um 1 bis 2 Einheiten nach oben oder unten verändert.

Auf der Grundlage dieser Beobachtung sind Verfahren zum Screening der Geeignetheit unterschiedlicher Polymere für ihre Verwendung als Umhüllungsmaterialien entwickelt worden, das in der Bestimmung der Löslichkeit derartiger Polymere bei zwei unterschiedlichen Ionenkonzentrationen besteht, die mindestens um das 10-fache, bevorzugter um das 100-fache auseinanderliegen.

Die Werte für die Ionenkonzentration, die beim Screening der Polymere verwendet werden sollten, hängen von der Formulierung der Basiszusammensetzung der Tablette ab, in die das umhüllte Teilchen eingearbeitet werden soll.

Tatsächlich sollte der Wert für die höchste Ionenkonzentration, die für das Screening-Verfahren verwendet wird, der Konzentration des ausgewählten Ions entsprechen, die in der ersten Beschickung des Wasserreservoirs anzutreffen ist, nachdem sich die Basiszusammensetzung der Tablette vollständig aufgelöst hat. Wenn erst einmal diese Konzentration bestimmt ist, sollte der niedrigere Wert für die Ionenkonzentration auf das 10- bis 100-fache unterhalb dieses höheren Wertes festgesetzt werden.

Mit diesen Angaben liegt es innerhalb des Durchschnittskönnens und -wissens eines Fachmannes auf diesem Gebiet, die Werte für die Ionenkonzentrationen der Testlösungen zu bestimmen, die in den unten beschriebenen Testverfahren verwendet werden sollten.

Verfahren zur Vorbereitung der Testlösung und zur Durchführung und Bewertung der Tests

Die zu untersuchenden Materialien werden in Lösemitteln gelöst, in denen sie leicht löslich sind. Die Lösungen werden auf Glasplatten verteilt und anschließend bei Raumtemperatur aufgetrocknet, bis sie ein konstantes Gewicht zeigen.

Die Glasplatten werden bei einer kontrollierten Temperatur in ein Becherglas mit Testlösung gegeben. Die Lösung wird anschließend mit einem Magnetrührer mit kontrollierter Rührgeschwindigkeit gerührt. Nach ca. 10 Minuten werden die Glasplatten aus dem Becherglas entnommen und bei Raumtemperatur zu konstantem Gewicht getrocknet. Die Ergebnisse werden als Gewichtsverlust [%] ausgedrückt.

Selbstverständlich müssen die Screening-Verfahren an die Zusammensetzung der Basiszusammensetzung der Tablette angepaßt werden, da diese den wesentlichen Einfluß auf das Ionenkonzentrations- bzw. pH-Profil im Wasserreservoir ausübt. Ziel ist in jedem Fall die Überprüfung des Löslichkeitsgrades der entsprechenden Materialien bei unterschiedlichen Zuständen, nämlich hohe(r) bzw. niedrige(r) Ionenkonzentration bzw. pH-Wert.

Mit diesen Vorgaben liegt es für einen Fachmann auf diesem Gebiet lediglich in seinem Durchschnittskönnen, spezielle Versuchsparameter für das Screening aufzustellen. Beispielhaft werden im folgenden zwei Screening-Verfahren dargestellt, mit denen einige der möglichen Materialien für die Umhüllung der erfindungsgemäßen Teilchen getestet wurden.

Screening-Verfahren 1

Screening-Verfahren 1A wurde mit Pufferlösungen als Medium für die Simulation eines alkalischen Mediums durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden zwei Pufferlösungen wie folgt hergestellt:

Vorratslösung: 7,507 g Glycinpuffer (Merck 104169)
5,850 g NaCl
aufgefüllt mit Wasser auf 1000 ml

pH 8-Pufferlösung: 500 ml Vorratslösung
500 ml dest. H_2O
1,23 g 1 N NaOH

pH 10-Pufferlösung: 500 ml Vorratslösung
500 ml dest. H_2O
32,6 g 1 N NaOH.

Screening-Verfahren 1B wurde mit Pufferlösungen als Medium für die Simulation eines sauren Mediums durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden zwei kommerziell von der Firma Merck erhältliche Pufferlösungen verwendet, nämlich eine Citrat/HCl-Pufferlösung mit einem pH-Wert von 3 und eine Citrat/NaOH-Pufferlösung mit einem pH-Wert von 6.

Screening-Verfahren 2

Screening-Verfahren 2A und 2B wurden mit den folgenden Basiszusammensetzungsformulierungen durchgeführt, um entsprechende Bedingungen in einem Wasserreservoir, z.B. einem Toilettenspülkasten, zu simulieren.

Die entsprechenden Zusammensetzungen wurden in Wasser mit 17° dH mit den zwei unterschiedlichen Konzentrationen 2 g/l und 0,02 g/l gelöst.

Screening-Verfahren 2A

Alkalische Formulierung:

Inhaltsstoff	Gew.-%
Natriumperborat-Monohydrat	9,00
Natriumtripolyphosphat	48,00
Natriumcarbonat	28,00
Polyethylenglykol	4,00
Polymer	1,50
TAED	3,00
Enzyme	1,50
Tensid	3,50
Additive	1,50
Gesamt	100,00

Screening-Verfahren 2B

Saure Formulierung:

Inhaltsstoff	Gew.-%
Amidosulfonsäure	56
Maleinsäure	24
Natriumbicarbonat	20

Screening-Verfahren 3:

Screening-Verfahren 3 wird zum Screening auf Verbindungen verwendet, deren Löslichkeit sich in Abhängigkeit von der Konzentration von Kalium-Ionen verändert. Die mit derartigen Screening-Verfahren ermittelten Verbindungen können eingesetzt werden, wenn im Wasserreservoir - wie zuvor dargestellt - eine entsprechend hohe Konzentration an Kalium-Ionen vorliegt, die entsprechend durch Zulauf von Frischwasser herabgesetzt wird.

Das Screening-Verfahren 3 wurde mit der folgenden Formulierung durchgeführt, um entsprechende Bedingungen zu simulieren.

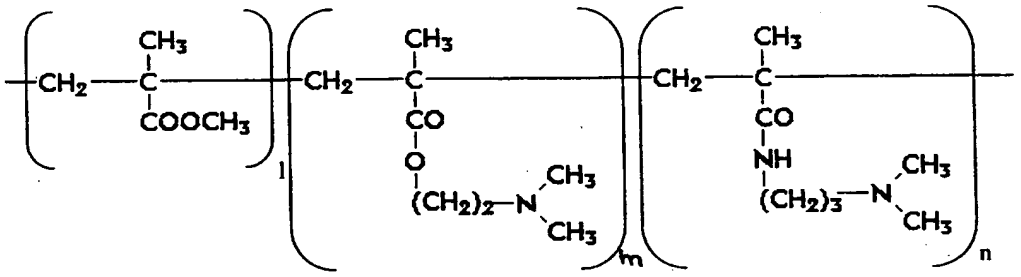
Formulierung:

Inhaltsstoff	Gew.-%
Kaliumtriphosphat	13,6
Kaliumbicarbonat	34,0
Kaliumsulfat	23,1
Kaliumchlorid	12,4
Kaliumcarbonat	9,7
Borsäure	2,0
Natriumperborat-Monohydrat	2,0
TAED	1,0
Paraffin	1,0
Protease	0,2

Beispiel 3

Auswahl von Materialien für die Umhüllung der Teilchen

Mit den in Beispiel 2 beschriebenen Screening-Verfahren wurden verschiedene Materialien auf ihre Eignung als Umhüllung der Teilchen gemäß der vorliegenden Erfindung untersucht. Eines dieser Materialien, im folgenden „Polymer 1", ist ein Polymer, wie es in der japanischen Patentanmeldung KOKAI 61-28440 beschrieben ist, d.h. ein Polymer der allgemeinen Formel II mit l/(l+m+n) = 0,35; m/(l+m+n) = 0,45; l+m+n = 1500-1800.



(II)

Die Herstellung des Polymers erfolgte in üblicher Weise durch Massepolymerisation. Die Ergebnisse der Screeningtests waren wie folgt:

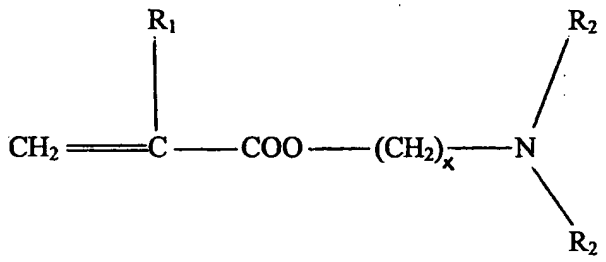
Screening-Verfahren 1A:

Filme aus Polymer 1 wurden aus einer 10%igen Lösung in Isopropanol hergestellt.

pH-Wert der Pufferlösung	Gewichtsverlust bei 30°C [%]
10	7-8
8	81-88

Screening-Verfahren 2A ergab ähnlich gute Ergebnisse.

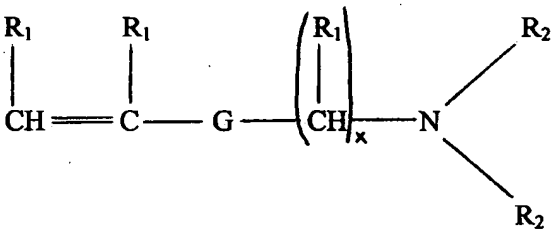
Die Erfindung ist selbstverständlich nicht auf dieses beispielhafte Polymer beschränkt, wobei natürlich bereits eine große Variationsmöglichkeit hinsichtlich der in den japanischen Patentanmeldungen KOKAI 60-141705, 61-28440, 61-28441, 61-28596, 61-28597 und 61-28598 genannten Polymere gegeben bzw. auf Verbindungen der Formel IV erweiterbar ist:



(IV)

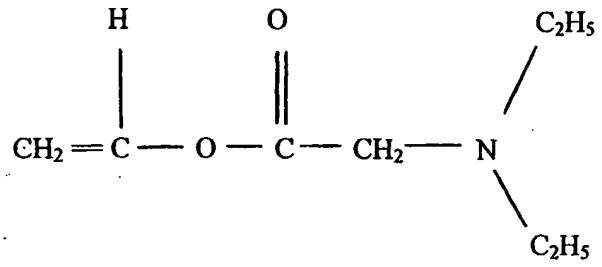
wobei R_1 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist, R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

Daneben sind innerhalb der größeren Klasse von Verbindungen mit Formel III:



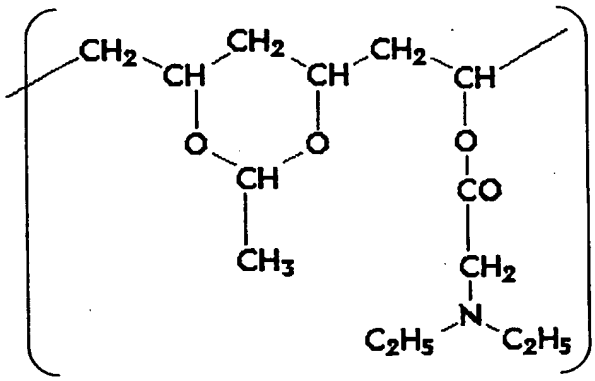
(III)

wobei G eine Verknüpfungsgruppe ist, die ausgewählt ist aus -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -NHCONH-, -NHCOO-, -OCONH- oder -OCOO-, R_1 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, beispielhaft noch Polymere mit einer Wiederholungseinheit einsetzbar, die auf einer Verbindung mit der Formel VII beruhen



(VII)

bspw. ein pH-empfindliches Polymer („Polymer 2") mit der Wiederholungseinheit VIII, das kommerziell erhältlich ist von der Firma SANKYO unter dem Markennamen AEA®,

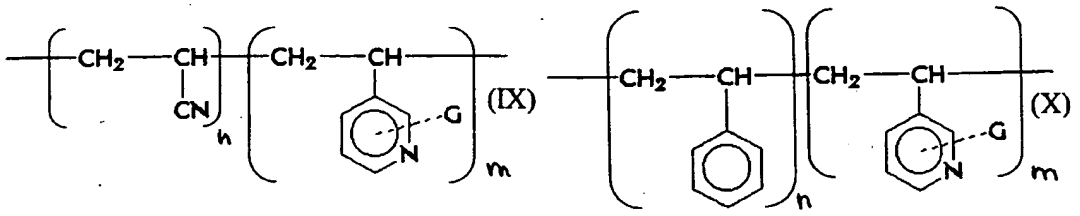


(VIII)

Das oben beschriebene Screening-Verfahren 2A wurde ebenfalls mit „Polymer 2" durchgeführt:

15 g „Polymer 2" und 5 g Mowiol® 3-98 (Clariant) wurden in 200 ml einer Mischung aus Wasser/Ethanol/1N HCl 12:8:1 gelöst. Filme wurden gebildet und getestet, wie oben beschrieben. Die Ergebnisse waren vergleichbar mit denjenigen fr "Polymer 1".

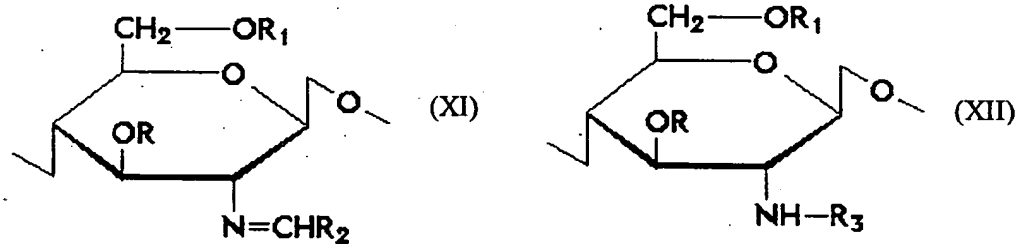
Weitere Polymere, die die gewünschten Eigenschaften zeigen, bzw. in einfacher Art und Weise so modifiziert werden können, daß sie für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind Polymere von Isomeren oder Derivaten von Pyridin, vorzugsweise Copolymere mit Styrol oder Acrylnitril, der folgenden Formeln IX und X, in denen G einen Substituenten an einer beliebigen Stelle des Pyridinringes darstellt.



Ein Polymer gemäß obiger Formel X, nämlich Poly(4-Vinylpyridin-Styrol)-Copolymer (Scientific Polymer Products, Inc.), „Polymer 3", wurde gemäß dem oben beschriebenen Screening-Verfahren 2A getestet:

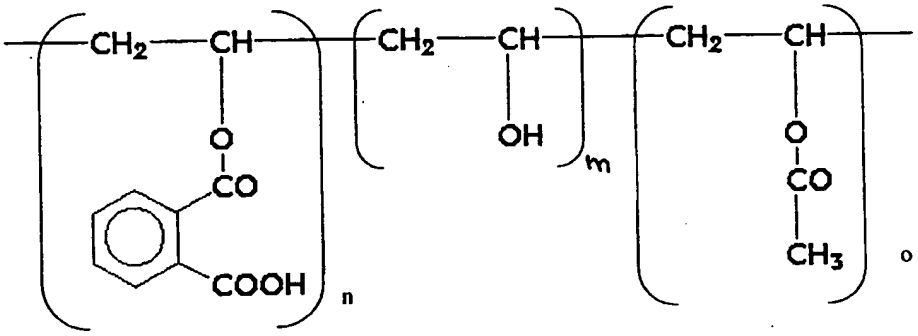
10 g „Polymer 3" wurden in 230 ml Wasser/1N HCl 6,25:1 gelöst. Die Bildung der Filme und die Durchführung der Tests erfolgte wie oben beschrieben. Die Ergebnisse waren vergleichbar mit denjenigen für "Polymer 1" und "Polymer 2".

Weitere Polymere sind (z.B. statistische) Polymere, die von Chitosan abgeleitet sind, auf der Grundlage der folgenden Monomer-Einheiten XI und XII

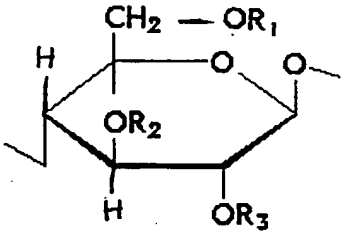


In dem Fall, daß eine pH-Wert-Veränderung vom saureren zum neutraleren hin erfolgt, haben die folgenden beispielhaft genannten konkreten Polymere ihre Eignung in den Screening-Verfahren 1B und 2B bewiesen:

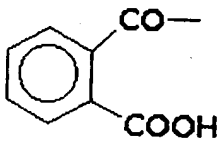
1. Polyvinylacetatophthalat



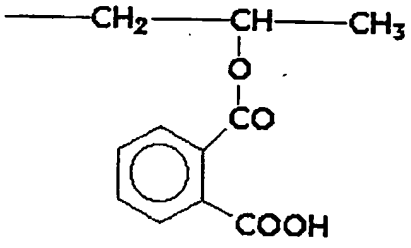
2. Hydroxypropylcellulosephthalat



in der R_1, R_2 und R_3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, die aus Methyl, Ethyl, Carboxymethyl, Hydroxyethyl, Acetyl,

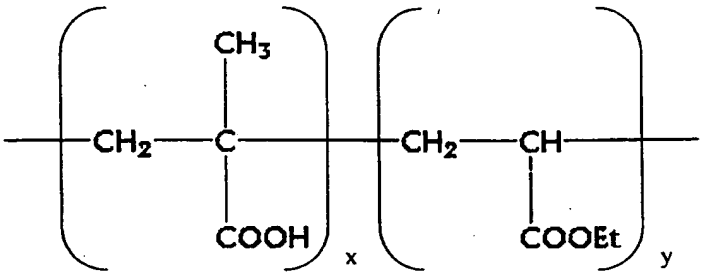


und



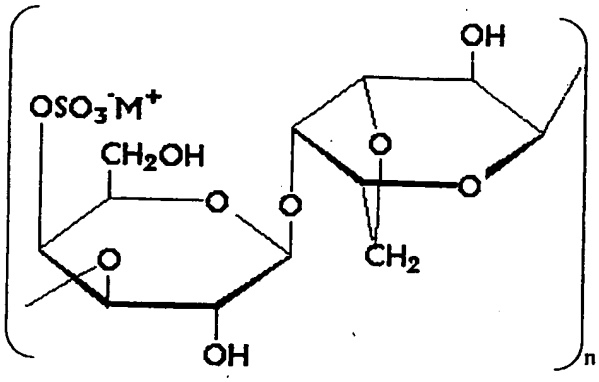
besteht.

3. Acrylsäure/Ethylacrylat-Copolymer:



Daneben ist es auch möglich, in der Umhüllung des Kernmaterials Substanzen oder Substanzgemische einzusetzen, die hinsichtlich ihres Löslichkeitsverhaltens auf eine Änderung in der Ionenkonzentration reagieren, d.h. Ionenkonzentrations-empfindliche Polymere. Hierfür kommen beispielsweise die in den Druckschriften EP 0 284 191 A2 und EP 0 284 334 A2 beschriebenen partiell hydrolysierten Polyvinylacetate (kommerziell erhältlich unter dem Markennamen Mowiol® (Clariant)) in Betracht, die in der Gegenwart von Boraten aufgrund der Komplexierung der Borate mit Polyolen eine entsprechende Ionenkonzentrations-Abhängigkeit zeigen. Erste erfolgreiche Tests wurden mit dem Produkt Mowiol® 56-88 durchgeführt.

Ein weiteres Ionenkonzentrations-empfindliches Polymer ist das Polysaccharid κ-Carrageenan, das sich in Screening-Verfahren 3 (siehe Beispiel 2) als in seiner Löslichkeit von der Kalium-Ionen-Konzentration im umgebenden Medium abhängiges Polymer erwiesen hat. κ-Carrageenan wird dargestellt durch die folgende Formel XI:



(XI)

Dieses Polymer, bezeichnet als "Polymer 4", wurde gemäß dem oben beschriebenen Screening-Verfahren 3 getestet:

4 g κ-Carrageenan wurden in 96 g Wasser gelöst. 10 g Mowiol® 18-88 wurden in 90 g Wasser gelöst und beide Lösungen wurden vermischt. Die resultierende Lösung wurde für die Bildung der Filme und die Durchführung der Tests verwendet, wie oben beschrieben. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Konzentration Reinigungsmittel	Gewichtsverlust bei 30°C [%]
4 g/l	0,5-3,0
0,02 g/l	24,5-25,0

Die obige Liste von Verbindungen, die für die erfindungsgemäße Umhüllung geeignet sind, ist selbstverständlich nicht abschließend. Weitere Polymere, die ihre Löslichkeit durch Veränderung des pH-Wertes oder der Ionenkonzentration im gewünschten Bereich verändern, sind denkbar oder können entwickelt werden und fallen somit unter den Schutzumfang der vorliegenden Erfindung. Darüberhinaus sind die für die erfindungsgemäße Umhüllung geeigneten Substanzen nicht auf polymere Verbindungen beschränkt, obgleich solche Verbindungen hier als bevorzugte Ausführungsformen beschrieben sind.

Mit Hilfe der oben angegebenen Screening-Verfahren bzw. Screening-Verfahren, die auf die Messung einer Ionenkonzentration-Empfindlichkeit angepaßt sind, können verschiedene weitere kommerziell verfügbare oder durch einfache Modifikationen erhältliche Materialien auf ihre Eignung in der vorliegenden Erfindung untersucht werden. Die Auswahl derartiger Polymere ist bei der entsprechend klaren Zielvorgabe und den angegebenen Screening-Verfahren eine für den Durchschnittsfachmann ohne Schwierigkeiten zu lösenden Aufgabe.

Beispiel 4

Herstellung eines erfindungsgemäßen Teilchens

Die in Beispiel 1 beschriebenen unterschiedlichen Kerne wurden als Grundlage zur Herstellung von erfindungsgemäßen Teilchen verwendet. Diese Kerne wurden in einer Vorrichtung zum Aufbringen einer Filmbeschichtung, wie sie aus der pharmazeutischen Industrie bekannt ist (bspw. von den Firmen Lödige, Hüttlin, GS, Manesty und Driam), einzeln oder zu mehreren (Fig. 5) mit einer Umhüllung versehen.

In dem Fall, daß der (die) Kern(e) einen Inhaltsstoff aufweist (aufweisen), der eine gewisse Unverträglichkeit mit dem Material der Umhüllung zeigt, kann (können) der (die) Kern(e) vor Aufbringen dieser Umhüllung mit einem Schutzüberzug versehen werden. Hierfür kommen verschiedene aus dem Stand der Technik bekannte Materialien in Betracht, wie bspw. Cellulose, Cellulose-Derivate, Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol-Derivate und Mischungen derselben. Bei Verwendung der Kerne von Beispiel 1 wurde für 1a ein solcher Schutzüberzug verwendet, wobei bevorzugt eine 10 Gew.-%ige wässrige Lösung eines Polyvinylalkohols, bspw. des Polyvinylalkohols Mowiol® 5-88 (Clariant), zum Einsatz kam. Die Menge des aufgebrachten Überzugs kann vom Fachmann ohne weiteres in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Kernes (der Kerne) variieren und entsprechend angepaßt werden. Die in den Beispielen 1b und 1c hergestellten Kerne wurden direkt, ohne zusätzlichen Schutzüberzug, mit der erfindungsgemäßen Umhüllung versehen.

Die Umhüllung kann auf den (die) Kern(e) bzw. Schutzüberzug grundsätzlich in jeder beliebigen Menge und Dicke aufgebracht werden, solange gewährleistet ist, daß die Umhüllung

sich bei Zulauf von Frischwasser schnell genug ab- oder auflöst, damit die im Kern (in den Kernen) enthaltene Substanz ihre Wirkung entfalten kann. In einer bevorzugten Ausführungsform werden auf die Kerne 1-10 Gew.-%, bevorzugt 4-8 Gew.-%, des Ionenkonzentrationsempfindlichen Umhüllungsmaterials (Trockenmasse), bezogen auf die Masse des gesamten Teilchens, aufgebracht.

Beispiel 5

Herstellung erfindungsgemäßer Tabletten

a. Herstellung einer Tablette zur Verwendung bei einer Kaffeemaschine

Eine 2-Schicht-Tablette, die zur Aufnahme eines erfindungsgemäß umhüllten Teilchens gemäß Beispiel 1c und 4 in einem in der Tablette ausgebildeten Hohlraum geeignet ist, kann durch Verpressen der pulverförmigen Inhaltsstoffe in grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannten Maschinen und unter Anwendung von grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannten Betriebsparametern hergestellt werden. Eine mögliche Form einer solchen Tablette ist eine quaderförmige Tablette aus zwei im wesentlichen gleich dicken Schichten, wobei in der größen Fläche jeder dieser Schichten eine halbkugelförmige Ausnehmung gebildet wird, so daß beim Zusammenfügen der beiden Halbtabletten ein im wesentlichen kugelförmiger Hohlraum im Inneren ausgebildet wird (siehe Fig. 1).

Die Zusammensetzung der Tablette ergibt sich aus der folgenden Tabelle 2, wobei beide Halbtabletten mit derselben Zusammensetzung durch Pressen unter einem Druck von etwa 900 kg/cm^2 hergestellt werden.

Tabelle 2

Inhaltsstoff	Gew.-%
Amidosulfonsäure	56
Maleinsäure	24
Natriumbicarbonat	20

Das Gesamtgewicht beider Halbtabletten zusammen liegt beispielsweise bei 20 g. Der bei Zusammenfügen der Halbtabletten entstehende Hohlraum sollte einen Innendurchmesser haben, der größer ist als der Außendurchmesser des erfindungsgemäßen Teilchens.

Das gemäß Beispiel 1c und 4 hergestellte Teilchen wird in die halbkugelförmige Ausnehmung einer der beiden Halbtabletten gegeben. Anschließend wird eine fixierende Substanz z.B. ein Kleber (bspw. Polyethylenglykol, Polyvinylether, Polyvinylalkohol, Silikat, bevorzugt geschmolzenes PEG 4000) auf die entsprechende Fläche der Halbtablette aufgebracht und die zweite Halbtablette auf die erste Halbtablette aufgepreßt.

b. Herstellung einer Tablette zur Verwendung in einem Toilettenspülkasten

Eine 2-Schicht-Tablette, die zur Aufnahme eines erfindungsgemäß umhüllten Teilchens gemäß Beispiel 1a und 4 in einem in der Tablette ausgebildeten Hohlraum geeignet ist, kann durch Verpressen der pulverförmigen Inhaltsstoffe im wesentlichen wie in Beispiel 5a hergestellt werden.

Die Zusammensetzung der Tablette ergibt sich aus der folgenden Tabelle 3, wobei beide Halbtabletten mit derselben Zusammensetzung durch Pressen unter einem Druck von etwa 800 kg/cm^2 hergestellt werden.

Tabelle 3

Inhaltsstoff	Gew.-%
Natriumtripolyphosphat	20,0
Natriumcarbonat	10,0
Natriumbicarbonat	20,0
Trinatrium-NTA	8,0
Natriummetasilikat	20,0
Natriumsulfat	8,0
Natriumdichlorisocyanurat	8,0
Polymer	1,5
Nicht-ionisches Tensid	4,5

Das Gesamtgewicht beider Halbtabletten zusammen liegt beispielsweise bei 23 g.

c. Herstellung einer Tablette zur Verwendung in einem Toilettenspülkasten

Eine 2-Schicht-Tablette, die zur Aufnahme eines erfindungsgemäß umhüllten Teilchens gemäß Beispiel 1a und 4 in einem der Tablette ausgebildeten Hohlraum geeignet ist, kann durch Verpressen der pulverförmigen Inhaltsstoffe im wesentlichen wie in Beispiel 5a hergestellt werden. Die Zusammensetzung der Tablette ergibt sich aus der folgenden Tabelle 4:

Tabelle 4

Inhaltsstoff	Gew.-%
Kaliumtriphosphat	13,6
Kaliumbicarbonat	34,0
Kaliumsulfat	23,1
Kaliumchlorid	12,4
Kaliumcarbonat	9,7
Borsäure	2,0
Natriumperborat-Monohydrat	2,0
TAED	1,0
Paraffin	1,0
Protease	0,2

d. Herstellung einer Tablette zur Verwendung in einem Toilettenspülkasten

Eine 2-Schicht-Tablette, die zur Aufnahme eines erfindungsgemäß umhüllten Teilchens gemäß Beispiel 1b und 4 in einem in der Tablette ausgebildeten Hohlraum geeignet ist, kann durch Verpressen der pulverförmigen Inhaltsstoffe im wesentlichen wie in Beispiel 5a hergestellt werden.

Die Zusammensetzung der Tablette ergibt sich aus der folgenden Tabelle 5, wobei beide Halbtabletten mit derselben Zusammensetzung durch Pressen unter einem Druck von etwa 900 kg/cm^2 hergestellt werden.

Tabelle 5

Inhaltsstoff	Gew.-%
Amidosulfonsäure	56
Maleinsäure	24
Natriumbicarbonat	20

Das Gesamtgewicht beider Halbtabletten zusammen liegt beispielsweise bei 20 g.

Die in der vorstehenden Beschreibung, den Ansprüchen sowie den Zeichnungen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

Ansprüche

1. Zusammensetzung zur Verwendung in einem Wasserreservoir im Küchen- oder Sanitärbereich, gekennzeichnet durch

- eine Basiszusammensetzung (2, 3; 2′), die ihre Funktion im wesentlichen nach Zugabe zu einer ersten Wasserbeschickung des Wasserreservoirs entfaltet, in Form einer Tablette (1; 1′); und

- mindestens ein Teilchen (6; 6′; 6"), mit

 - mindestens einem Kern (8; 8′; 8"), der mindestens eine Substanz umfaßt, die ihre Funktion im wesentlichen nach zumindest teilweiser Entleerung der ersten Wasserbeschickung aus dem Wasserreservoir und Zulauf von Frischwasser zu diesem entfaltet, und

 - einer den (die) Kern(e) im wesentlichen vollständig umgebenden Umhüllung (9; 9′; 9"), die mindestens eine Verbindung umfaßt, deren Löslichkeit mit sinkender Konzentration eines spezifischen Ions im umgebenden Medium zunimmt;

wobei das mindestens eine Teilchen (6; 6′; 6") so in oder an der Tablette (1; 1′) angeordnet ist, daß die Oberfläche des (der) Teilchens (Teilchen) (6; 6′; 6") höchstens teilweise in direktem Kontakt mit der Oberfläche der dieses (diese) umgebenden Basiszusammensetzung (2, 3; 2′) steht und die Konzentration des spezifischen Ions in der lokalen Umgebung des (der) Teilchens (Teilchen) bis zur im wesentlichen vollständigen Auflösung der Tablette (1; 1′) ausreichend hoch ist, um eine wesentliche Auflösung der Umhüllung oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern (von den Kernen) zu verhindern.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. alle Teilchen (6) in mindestens einem vollständig von der Basiszusammensetzung (2,3) umgebenen Hohlraum (4,5) der Tablette (1) aufgenommen ist bzw. sind, der ein größeres Volumen

ERSATZBLATT (REGEL 26)

aufweist als das bzw. alle Teilchen (6), das bzw. die in dem jeweiligen Hohlraum aufgenommen ist bzw. sind.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6) im Inneren des Hohlraumes (4,5) lose angeordnet ist (sind).

4. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6) im Inneren des Hohlraumes (4,5) fixiert ist (sind).

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6) im Inneren des Hohlraumes (4,5) durch einen Kleber fixiert ist (sind).

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum (4, 5) im wesentlichen mittig im Inneren der Tablette (1) angeordnet ist.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Tablette (1) einen einzigen, im wesentlichen kugelförmigen Hohlraum (4, 5) aufweist.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Hohlraum (4, 5) ein einziges, im wesentlichen kugelförmiges Teilchen (6) aufgenommen ist, dessen Außendurchmesser geringer ist als der Innendurchmesser des Hohlraums.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. alle Teilchen (6′; 6") in mindestens einem Hohlraum (4′) der Tablette (1′) aufgenommen ist bzw. sind, der nur teilweise von der Basiszusammensetzung (2′) umgeben ist.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum eine Vertiefung (4′) in einer der Oberflächen (11′) der Tablette (1′) ist, in der das (die) Teilchen (6′; 6") zumindest teilweise aufgenommen ist (sind).

11. Zusammensetzung nach Anspruch 9 oder 10. dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6′; 6") so in dem Hohlraum oder in der Vertiefung (4′) aufgenommen ist (sind), daß es (sie) nicht über die Oberfläche(n) (11′) der Tablette (1′) hervorsteht (hervorstehen).

12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum oder die Vertiefung (4′) parallel zu einer der Oberflächen (11′), zu der er sich öffnet bzw. in der sie angeordnet ist, eine im wesentlichen kreisförmige Querschnittsfläche aufweist.

13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum oder die Vertiefung (4′) sich zu der (den) Oberfläche(n) (11′) nur so weit öffnet, daß das (die) darin aufgenommene(n) Teilchen (6′; 6") nicht durch die Öffnung(en) des Hohlraums oder der Vertiefung (4′) hindurchtreten kann (können).

14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6′; 6") im Hohlraum oder in der Vertiefung (4′) lose angeordnet ist (sind).

15. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6′; 6") im Hohlraum oder in der Vertiefung (4′) fixiert ist (sind).

16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6′; 6") im Hohlraum oder in der Vertiefung (4′) mit einem Kleber (10′) fixiert ist (sind).

17. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung (9; 9′; 9") wenigstens eine Verbindung umfaßt, die bei der Konzentration des spezifischen Ions vor dem Zulauf von Frischwasser nicht oder nur wenig löslich ist und bei der Konzentration des spezifischen Ions nach dem Zulauf einer ausreichenden Menge Frischwasser eine so ausreichende Löslichkeit zeigt, daß sie so weitgehend aufgelöst oder vom Kern (von den Kernen) abgelöst wird, daß ein zumindest teilweises Austreten des Kernmaterials in das umgebende Medium ermöglicht wird.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Löslichkeit der Verbindung mit sinkender OH^--Ionenkonzentration und damit abnehmendem pH-Wert im ungebenden Medium zunimmt.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung ein Polymer umfaßt.

20. Zusammensetzung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung ein pH-empfindliches Polymer umfaßt, das wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die mindestens eine basische Funktion aufweist, die nicht Teil der Rückgratkette des Polymers ist.

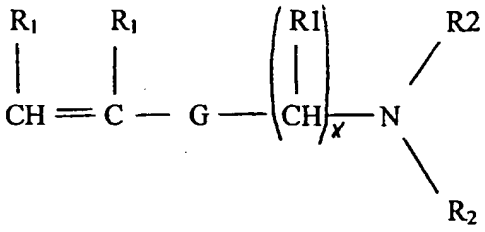
21. Zusammensetzung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die auf einer Verbindung beruht, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Vinylalkoholderivaten, Acrylaten oder Alkylacrylaten besteht, die besagte basische Funktion umfassen.

22. Zusammensetzung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Kohlehydrat ist, das mit besagter basischen Funktion funktionalisiert ist.

23. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Funktion ein Amin ist.

24. Zusammensetzung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Funktion ein sekundäres oder tertiäres Amin ist.

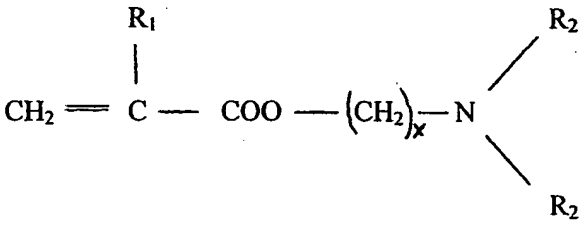
25. Zusammensetzung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel III beruht:



(III)

wobei G eine Verknüpfungsgruppe ist, die ausgewählt ist aus -COO-, -OCO-, -CONH-, - NHCO - , - NHCONH -, - NHCOO -, -OCONH - oder - OCOO -, R_1 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist, R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

26. Zusammensetzung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel IV beruht:



(IV)

wobei R_1 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist, R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

27. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Funktion ein Imin ist.

28. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Funktion eine basische aromatische N-enthaltende Gruppe ist.

29. Zusammensetzung nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Funktion eine Pyridingruppe ist.

30. Zusammensetzung nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß basische Funktion eine Imidazolgruppe ist.

31. Zusammensetzung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß das pH-empfindliche Polymer ein von Chitosan abgeleitetes Polymer ist.

32. Zusammensetzung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung κ-Carrageenan umfaßt.

33. Zusammensetzung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Löslichkeit der Verbindung mit sinkender H^+-Ionenkonzentration und damit zunehmendem pH-Wert im umgebenden Medium zunimmt.

34. Zusammensetzung nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung ein Polymer umfaßt.

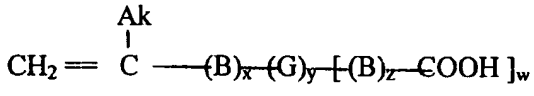
35. Zusammensetzung nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung ein pH-empfindliches Polymer umfaßt, das wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die auf einer Verbindung beruht, die eine saure Funktion umfaßt.

36. Zusammensetzung nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die auf einer Verbindung beruht, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Vinylalkoholderivaten, Acrylaten oder Alkylacrylaten besteht, die besagte saure Funktion umfassen.

37. Zusammensetzung nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Kohlehydrat ist, das mit besagter sauren Funktion funktionalisiert ist.

38. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 35 bis 37, dadurcn gekennzeichnet, daß die saure Funktion eine Carboxylgruppe ist.

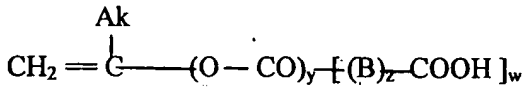
39. Zusammensetzung nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel V beruht:



(V)

wobei G eine Verknüpfungsgruppe ist, die ausgewählt ist -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -NHCONH-, -NHCOO-, -OCONH- oder -OCOO-, B unabhängig voneinander eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die ausgewählt ist aus linearem oder verzweigtem, gesättigtem oder ungesättigtem, fakultativ substituiertem Alkylen, Arylen oder Aralkylen, Ak Wasserstoff oder eine Alkylgruppe, bevorzugt mit 1-4 Kohlenstoffatomen, ist, x, y und z unabhängig voneinander entweder 0 oder 1 sind, und w eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

40. Zusammensetzung nach Anspruch 39, dadurch gekennzeichnet, daß die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel VI beruht:



(VI)

wobei B unabhängig voneinander eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die ausgewählt ist aus linearem oder verzweigtem, gesättigtem oder ungesättigtem, fakultativ substituiertem Alkylen, Arylen oder Aralkylen, Ak Wasserstoff oder eine Alkylgruppe, bevorzugt mit 1-4 Kohlenstoffatomen, ist, y und z unabhängig voneinander entweder 0 oder 1 sind, und w eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

41. Zusammensetzung nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, daß das pH-empfindliche Polymer von einem Polysaccharid abgeleitet ist durch partielle Veresterung einiger seiner

freien Hydroxylgruppen mit einer Polycarbonsäure und/oder durch partielle Veretherung einiger seiner freien Hydroxylgruppen mit einem Produkt, das erhalten wird durch die Veresterung eines Mols einer Polycarbonsäure mit einem Mol eines Polyols.

42. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der (die) Kern(e) (8; 8′; 8") mindestens ein Material umfaßt (umfassen), das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Duftstoffen, Desinfektionsmitteln und Indikatoren für den pH-Wert besteht.

43. Zusammensetzung nach Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern (8; 8′; 8") bzw. wenigstens ein Teil der Kerne (8") in Form einer eingekapselten Flüssigkeit vorliegt.

44. Zusammensetzung nach Anspruch 42 oder 43, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern (8; 8′) bzw. wenigstens ein Teil der Kerne (8") in einer festen Form vorliegt.

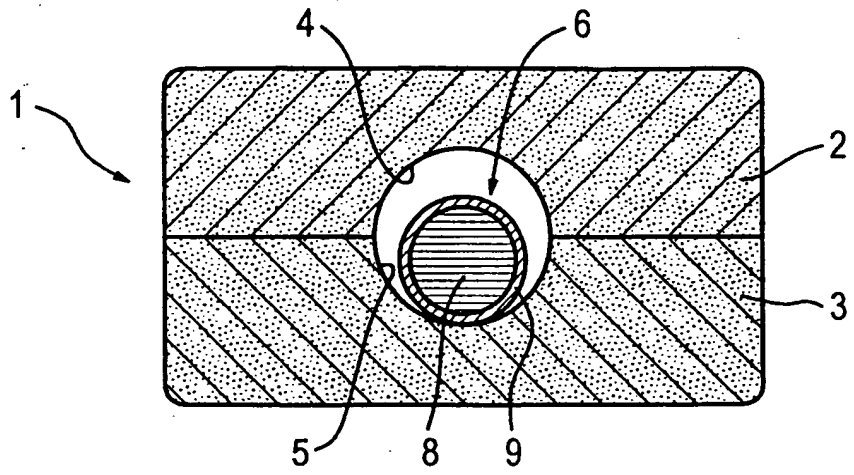


Fig. 1

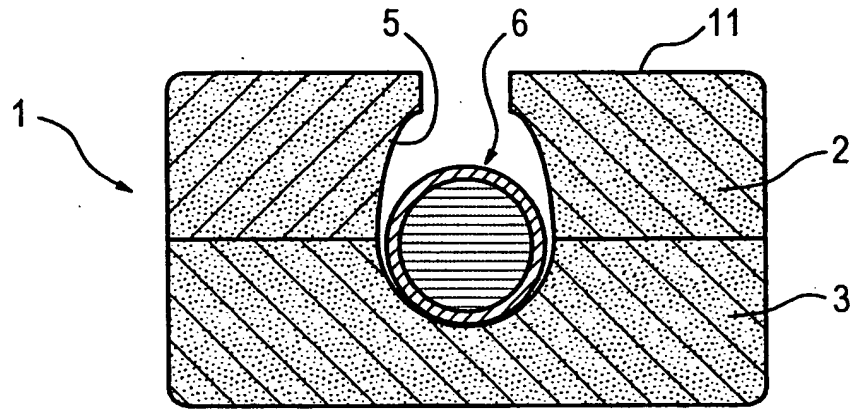


Fig. 2

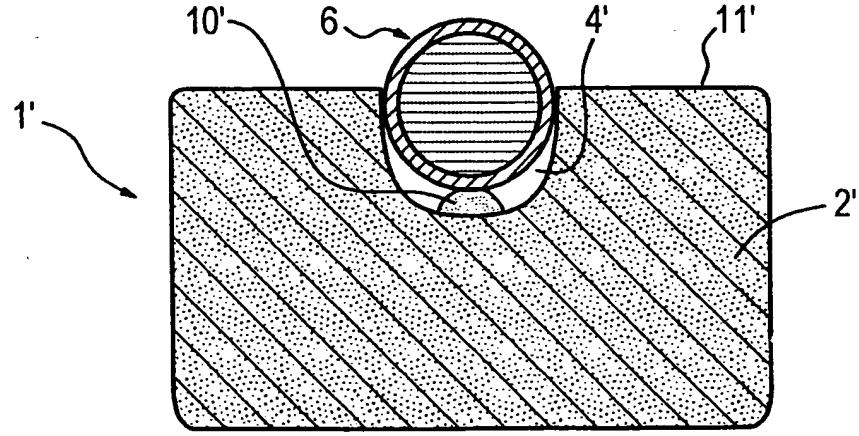


Fig. 3

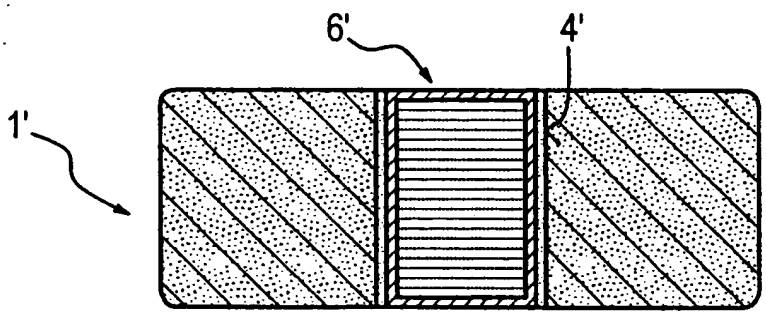


Fig. 4a

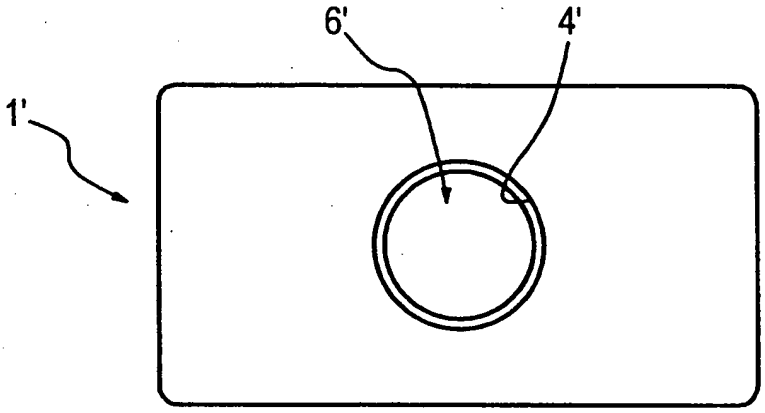


Fig. 4b

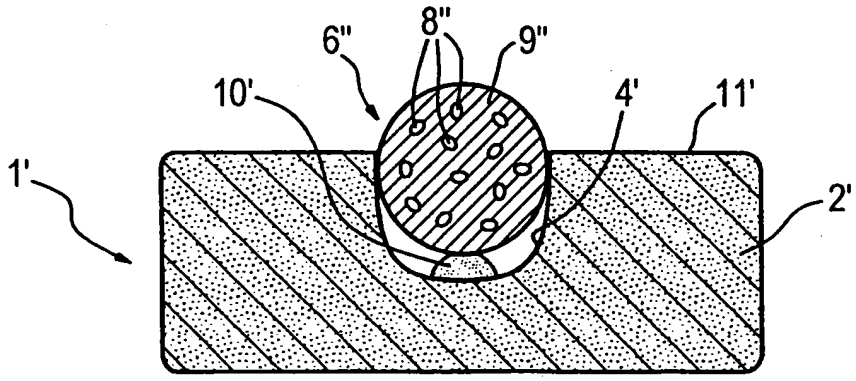


Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. . ›nal Application No
PCT/EP 99/05263

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 481 547 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 22 April 1992 (1992-04-22) cited in the application	1
A	WO 92 20774 A (ECOLAB INC) 26 November 1992 (1992-11-26) page 5, line 13 -page 8, line 15 page 26, line 30 -page 29, line 12 figures 1-6	1,4,6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 182 (C-356), 25 June 1986 (1986-06-25) & JP 61 028441 A (LION CORP), 8 February 1986 (1986-02-08) cited in the application abstract	1,25,26

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
6 December 1999	14/12/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Ketterer, M

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr nal Application No
PCT/EP 99/05263

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 284 334 A (CLOROX CO) 28 September 1988 (1988-09-28) cited in the application page 3, line 20 -page 5, line 33 ---	1,36,41
A	DE 20 07 413 A (RAION YUSHI KABUSHIKI KAISHA) 20 August 1970 (1970-08-20) cited in the application figures 1-11 -----	1

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter . nal Application No
PCT/EP 99/05263

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0481547 A	22-04-1992	US 5133892 A	28-07-1992
		CA 2053399 A	18-04-1992
WO 9220774 A	26-11-1992	AT 121128 T	15-04-1995
		AU 661491 B	27-07-1995
		AU 2007592 A	30-12-1992
		CA 2107356 A	15-11-1992
		DE 69202055 D	18-05-1995
		DE 69202055 T	24-08-1995
		DK 585363 T	04-09-1995
		EP 0585363 A	09-03-1994
		ES 2073302 T	01-08-1995
		JP 7500850 T	26-01-1995
		MX 9202256 A	01-08-1993
		NZ 242700 A	28-03-1995
JP 61028441 A	08-02-1986	NONE	
EP 0284334 A	28-09-1988	US 4801636 A	31-01-1989
		JP 63264646 A	01-11-1988
		US 4972017 A	20-11-1990
DE 2007413 A	20-08-1970	DE 2065153 A	19-10-1972
		FR 2035622 A	18-12-1970
		GB 1307387 A	21-02-1973

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 99/05263

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C11D17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 481 547 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 22. April 1992 (1992-04-22) in der Anmeldung erwähnt ---	1
A	WO 92 20774 A (ECOLAB INC) 26. November 1992 (1992-11-26) Seite 5, Zeile 13 -Seite 8, Zeile 15 Seite 26, Zeile 30 -Seite 29, Zeile 12 Abbildungen 1-6 ---	1,4,6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 182 (C-356), 25. Juni 1986 (1986-06-25) & JP 61 028441 A (LION CORP), 8. Februar 1986 (1986-02-08) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung --- -/--	1,25,26

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6. Dezember 1999	14/12/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Ketterer, M

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 99/05263

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 284 334 A (CLOROX CO) 28. September 1988 (1988-09-28) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 20 -Seite 5, Zeile 33 ---	1,36,41
A	DE 20 07 413 A (RAION YUSHI KABUSHIKI KAISHA) 20. August 1970 (1970-08-20) in der Anmeldung erwähnt Abbildungen 1-11 -----	1

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interr. ...ales Aktenzeichen
PCT/EP 99/05263

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0481547 A	22-04-1992	US 5133892 A	28-07-1992
		CA 2053399 A	18-04-1992
WO 9220774 A	26-11-1992	AT 121128 T	15-04-1995
		AU 661491 B	27-07-1995
		AU 2007592 A	30-12-1992
		CA 2107356 A	15-11-1992
		DE 69202055 D	18-05-1995
		DE 69202055 T	24-08-1995
		DK 585363 T	04-09-1995
		EP 0585363 A	09-03-1994
		ES 2073302 T	01-08-1995
		JP 7500850 T	26-01-1995
		MX 9202256 A	01-08-1993
		NZ 242700 A	28-03-1995
JP 61028441 A	08-02-1986	KEINE	
EP 0284334 A	28-09-1988	US 4801636 A	31-01-1989
		JP 63264646 A	01-11-1988
		US 4972017 A	20-11-1990
DE 2007413 A	20-08-1970	DE 2065153 A	19-10-1972
		FR 2035622 A	18-12-1970
		GB 1307387 A	21-02-1973